

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлович М. Л., Скороход О. Р.—«Вести. Белорусского ун-та. Сер. 2 хим., биол., геол., геогр.», 1975, № 2, 16.
2. Михайлов В. Н.—«ЖСХ», 1961, 2, 667.
3. Алцыбева А. И., Белоусов В. П., Морачевский А. Г.—В сб.: Химия и термодинамика растворов. Л., 1964, 145.
4. Маркова В. А., Карапетьянц М. X.—Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1970, № 67, 25.
5. Григорьева А. А., Спивак Л. Л.—В сб.: Физическая химия растворов. М., 1972, 159.
6. Старобинец Г. Л., Чижевская А. Б.—«Весті АН ВССР. Сер. хім. навук», 1970, № 5, 100.
7. Трёмийон Б. Разделение на инообменных смолах. М., 1967, 139.

Поступила в редакцию
29/VI 1978 г.

Кафедра общей химии и методики
преподавания химии

УДК 541.183+543.544.4

В. И. ВЛАСОВА, А. А. СОСНОВСКАЯ, Е. П. ПЕТРЯЕВ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА КАТИОНИТА НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ГЛИЦЕРИН — ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ — ФОРМАЛЬДЕГИД

Методом колоночной распределительной хроматографии на ионитах с применением в качестве элюента воды разделены сложные смеси полиолов [1, 2] и сахаров [3].

Этот метод использован нами для разделения глицерина, этиленгликоля и формальдегида — основных компонентов смеси, образующейся при радиационно-химическом синтезе глицерина. Трудность разделения таких смесей состоит в высокой реакционной способности формальдегида. Хроматографические методы, которые позволяют осуществлять разделение в мягких условиях и характеризуются высокой избирательностью и чистотой разделения, представляют в данном случае большой интерес.

Методом распределительной хроматографии на колонках с катионо- и анионообменными смолами нами была разделена модельная смесь глицерин — этиленгликоль — формальдегид [4, 5]. Для нахождения оптимальных условий разделения интересным представлялось изучить влияние различных факторов, в том числе природы противоиона смолы на сорбционные свойства и разделение компонентов смеси.

Экспериментальная часть

Разделение проводили на водородной, литиевой, аммониевой, триэтиламмониевой, магниевой, кальциевой, бариевой ионных формах катионита Дауэкс-50W×12 (100/200 меш). Ионит подготавливали к работе по известной методике [6]. Оптимальные размеры колонки (135×1,8 см) найдены для катионита в водородной форме на основании рассчитанных из кривых элюирования коэффициентов разделения и дисперсий пиков. В качестве элюента применялась вода, скорость элюирования 0,4—0,5 мл/мин.

Разделению подвергали водные растворы смеси глицерина, этиленгликоля, формальдегида, взятых в мольном отношении 1:1:1, по 0,5 ммоль каждого компонента. Количественное определение компонентов смеси проводили по методикам, описанным в [5].

Коэффициенты распределения рассчитывали по формуле [7]

$$V_{\max} = V(1 + K),$$

Дисперсии пиков δ и коэффициенты разделения R пар компонентов смеси глицерин — этиленгликоль — формальдегид на колонках (135×1,8 см) с катионитом Дауэкс-50W×12 в различных ионных формах

Ионная форма	δ , мл			R		
	глицерин	формальдегид	этиленгликоль	глицерин — формальдегид	глицерин — этиленгликоль	этиленгликоль — формальдегид
H—	4,25	4,5	4,7	0,9	4,2	3,1
Li—	8,2	10,0	8,2	1,1	0,9	—
NH ₄ —	5,5	6,2	34,5	3,1	1,6	2,6
(C ₂ H ₅) ₃ NH—	8,0	10,2	7,2	2,0	0,6	1,1
Mg—	7,7	6,2	6,2	1,7	2,2	1,2
Ca—	13,0	11,5	11,5	1,2	—	1,3
Ba—	15,5	7,5	12,2	0,5	0,4	1,0

где V_{\max} — объем элюата, соответствующий максимуму на выходной кривой; V — свободный объем колонки, который находили согласно [7]; K — коэффициент распределения.

Величины дисперсий пиков и коэффициенты разделения пар компонентов были рассчитаны из кривых элюирования согласно [8] и приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные показывают, что порядок выхода компонентов смеси и степень их разделения в значительной степени зависят от природы противоиона смолы. Различная сорбционная способность ионита при замещении противоионов водорода ионами металлов является результатом изменения как химической природы ионита, так и его пористой структуры, обменной емкости, набухаемости.

Величины коэффициентов распределения глицерина, этиленгликоля, формальдегида, рассчитанные для катионита, насыщенного однозарядными ионами H⁺, Li⁺, (C₂H₅)₃NH⁺ и двухзарядными ионами щелочноземельных металлов, имеют значения, меньшие или близкие к единице (см. табл. 1), что указывает на преобладание распределительного механизма сорбции. Замена иона H⁺ однозарядными и двухзарядными неорганическими ионами приводит, как правило, к увеличению коэффициентов распределения разделяемых соединений, хотя величины набухаемости ионита при этом уменьшаются за счет того, что при переходе от H⁺-ионов к ионам аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов с возрастанием радиуса ионов и уменьшением ионного потенциала уменьшается и гидратация ионов. Неодинаковое состояние воды набухания в смысле распределения между гидратной и «свободной» водой в различных ионных формах ионита обуславливает увеличение коэффициентов распределения формальдегида и спиртов солевыми формами смолы с уменьшением набухания их в воде. Доля «свободной» воды, принимающей участие в распределении исследуемых соединений между ионитом и раствором, для ионитов в солевых ионных формах больше, чем в H-форме, хотя набухание последней больше. В ряду щелочноземельных металлов доля «свободной» воды также увеличивается с уменьшением гидратируемости ионов и набухаемости ионита в ряду Mg->Ca->Ba-

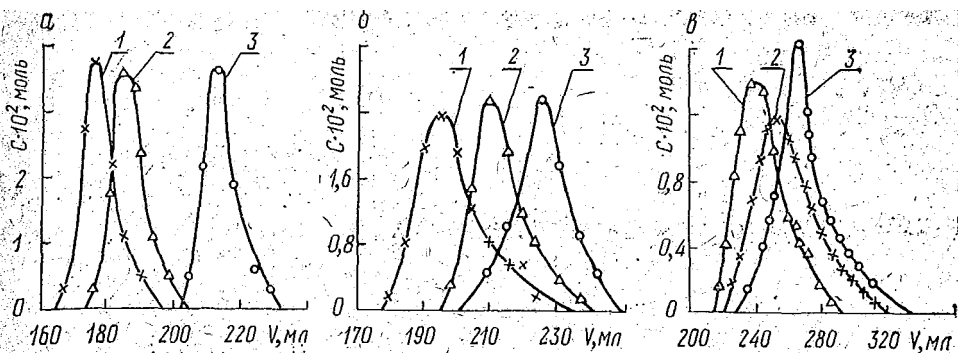
Характеристики катионита в различных ионных формах и коэффициенты распределения разделяемых соединений

Ионная форма	Набухание, г/г	Радиус иона, Å [11]	Радиус гидратированного иона, Å [12]	Коэффициент распределения		
				глицерин	формальдегид	этиленгликоль
H—	0,87	—	—	0,34	0,40	0,62
Li—	0,75	0,68	10,1	0,46	0,60	0,60
NH ₄ —	0,59	1,43	—	0,62	1,59	0,76
(C ₂ H ₅) ₃ NH—	0,42	—	—	0,22	0,56	0,31
Mg—	0,68	0,66	7,0	0,45	0,45	0,67
Ca—	0,63	0,99	5,2	0,94	0,73	0,94
Ba—	0,49	1,34	2,0	0,92	0,82	1,00

Кроме того, по мере уменьшения радиуса гидратированного иона (табл. 2) увеличивается склонность к образованию ионных пар противоиона с фиксированным ионом ионита, т. е. к уменьшению степени ионизации связи металл — ионит, при этом высаливающее действие ионита на молекулы спиртов уменьшается и сорбция возрастает. С увеличением радиуса ионов в ряду щелочноземельных металлов увеличивается их поляризуемость и дисперсионное взаимодействие с молекулами сорбата, что также может быть причиной роста коэффициентов распределения в ряду Mg < Ca < Ba-ионит.

Порядок выхода компонентов смеси глицерин — этиленгликоль — формальдегид на колонках с катионитом в различных ионных формах неодинаков. Этиленгликоль имеет, как правило, наибольшие величины коэффициентов распределения и выходит из колонки последним. Исключением являются NH₄- и (C₂H₅)₃NH-формы катионита, на которых наиболее прочно удерживается формальдегид, что связано с его способностью вступать в химические реакции с солями аммония, содержащими водород при атоме азота [4, 9]. Колонка с катионитом в NH₄-форме связывает формальдегид и позволяет количественно отделить его от глицерина и этиленгликоля [4]. Порядок выхода глицерина и формальдегида меняется в зависимости от заряда и радиуса противоиона. На колонках с катионитом в форме однозарядных ионов и в Mg-форме глицерин вымывается первым, а на Ca- и Ba-ионных формах слабее остальных компонентов удерживается формальдегид.

Разделяемые вещества являются сильно полярными соединениями, решающую роль в поглощении их на ионите играет распределение нейтральных молекул между внешним раствором и раствором набухшего ионита, поэтому с увеличением полярности компонентов смеси ($\mu_{C_2H_5O_2} = 2,17D$, $\mu_{C_3H_8O} = 2,30D$, $\mu_{C_3H_7O_2} = 2,67D$ [10]) при переходе от этиленгликоля к формальдегиду и глицерину высаливающее действие ионита по отношению к сорбируемым молекулам будет возрастать, в связи с чем глицерин удерживается смолой в форме однозарядных ионов и Mg-форме наименее прочно (см. рисунок). Изменение порядка выхода глицерина и формальдегида при переходе от Mg- к Ca- и Ba-ионным формам обусловлено, по-видимому, усилением дисперсионного взаимодействия противоиона с молекулами разделяемых веществ с ростом поляризуемости противоиона. Это взаимодействие будет сильнее для глицерина, молекулы которого имеют большую поляризуемость. Кроме того, плотность отрицательного заряда на матрице катионита, как уже было сказано выше, уменьшается от Mg- к Ba-иониту, следовательно, возрастает



Разделение смеси глицерин — этиленгликоль — формальдегид на колонках (135×1,8 см) с катионитом Дауэкс—50 W×12 в H— (а), Mg— (б) и Ba— (в) ионных формах: 1 — глицерин; 2 — формальдегид; 3 — этиленгликоль (а, б); 1 — формальдегид; 2 — глицерин; 3 — этиленгликоль (в)

дисперсионное взаимодействие отрицательно заряженных RO^- -групп молекул сорбата с углеводородным каркасом ионита, которое также будет наибольшим для глицерина. Возрастание роли дисперсионных взаимодействий разделяемых соединений с противоионом и матрицей ионита при переходе от Mg- к Ca- и Ba-ионным формам обуславливает не только изменение порядка выхода компонентов, но и сближение их пиков, а следовательно, уменьшение коэффициентов разделения.

Приведенные в табл. 1 значения коэффициентов разделения пар компонентов смеси показывают, что замена противоиона водорода одно- и двухзарядными ионами металлов ухудшает разделительную способность катионитовой колонки. Оптимальные условия разделения смеси достигаются на катионите в водородной форме (колонка 135×1,8 см), при этом этиленгликоль количественно отделяется от глицерина и формальдегида, которые разделяются лишь частично и легко могут быть разделены на колонках с сильноосновной анионообменной смолой [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Clark I. G. T. — «*Analyt. Chem.*», 1958, 30, 1678.
2. Дабагов Н. С., Баландин А. А. — «*Изв. АН СССР. Сер. хим.*», 1966, № 6, 1315.
3. Goulding R. W. — «*J. Chromatogr.*», 1975, № 2, 103.
4. Власова В. И., Сосновская А. А., Петряев Е. П. — «*Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр.*», 1978, № 1, 24.
5. Власова В. И., Сосновская А. А., Петряев Е. П. — «*ЖФХ*». Депонирована в ВИНТИ от 5/X 1977 г., № 3897-77. Деп.
6. Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионнообменные высокомолекулярные соединения. М., 1960, 85.
7. Римап Р., Уолтон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М., 1973, 168, 177.
8. Hamilton P. V., Vagne D. C., Anderson R. A. — «*Analyt. Chem.*», 1960, 32, 1782.
9. Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М., 1957, 206.
10. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., 1971.
11. Перриц Д. Органические аналитические реагенты. М., 1967, 27, 28.
12. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., 1966, 172.

Поступила в редакцию
13/III 1978 г.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии